

010148508

WPI Acc No: 95-049760/199507

of protective coatings based on metal oxides - by applying soln. of salts  
of tri- or tetravalent metals and carboxylic acids into article surface  
and thermal decomposition of salts.

Patent Assignee: FILIPPOV E A (FILI-I)

Inventor: FILIPPOV E A; KOKORIN I I; PAPKOV A S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
SU 923232	A1	19940415	SU 2956155	A	19800714	C23C-018/02	199507 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2956155 A 19800714

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
SU 923232	A1		4			

Abstract (Basic): SU 923232 A

The method includes application of soln. of salts of trivalent or tetravalent metals and carboxylic acids onto the surface of article and heating of article to cause decomposition of salts. To improve uniformity of obtd. coatings, soln. contains salts of trivalent or tetravalent metals and mixt. of carboxylic acids of VIK-1 type contg, 40-60 g/l and heating is conducted in inert medium, within range 500-600 deg.C for 20-30 sec.

- In various branches of industry, as the method of prodn. of protective coatings based on metal oxides.

ADVANTAGE - Produced coatings have improved uniformity of thickness.

Dwg.0/0

Derwent Class: G02; L02

International Patent Class (Main): C23C-018/02

?logoff

08sep97 14:16:00 User031660 Session D1788.2

Sub account: R3990 089310 7172

\$3.49 0.016 Hrs File351

\$2.40 1 Type(s) in Format 7

\$2.40 1 Types

\$5.89 Estimated cost File351

\$0.10 INTERNET

\$5.99 Estimated cost this search

\$6.04 Estimated total session cost 0.026 Hrs.

Logoff: level 97.08.03 D 14:16:00

Connection closed by foreign host.

Press [ RETURN ] to go back to the menu ...



(19) SU (11) 923232 (13) A1  
(51) 5 C 23 C 18/02

СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО СССР (ГОСПАТЕНТ СССР)

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**  
к авторскому свидетельству

1

2

(21) 2956155/02  
(22) 14.07.80  
(46) 15.04.94 Бюл. № 7  
(72) Филиппов ЕА; Парков АС; Соколов ИИ, Елизаров  
РА; Мещков АА; Хохунов АН; Дроздовская НН;  
Касомаров ВП; Нардов АА  
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСНЫХ ПОК-  
РЫТИЙ

(57)

SU

Изобретение относится к получению защитных покрытий на основе оксидов металлов и может быть использовано в различных отраслях техники.

Известен способ получения окисных покрытий термическим разложением газосбразных соединений соответствующих металлов, например, галогенидов, металлоорганических соединений и других, на нагретой поверхности изделий [1].

К недостаткам известного способа следует отнести необходимость использования сравнительно высоких температур, длительность процесса, возможность протекания побочных реакций и соответственно низкий коэффициент использования исходного материала.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения окисных покрытий, включающий нанесение на поверхность изделия раствора солей карбоновых кислот трех- или четырехвалентных металлов и последующее их разложение за счет нагрева изделия [2].

Недостатком этого способа является неравномерность получающихся покрытий по толщине, особенно на изделиях сложной конфигурации.

Целью изобретения является повышение равномерности покрытий по толщине. Это достигается тем, что в способе, включающем нанесение на поверхность изделия раствора солей карбоновых кислот трех- или четырехвалентных металлов и последующее их разложение за счет нагрева изделия, на поверхность изделия наносят раствор солей трех- или четырехвалентных металлов смеси  $\alpha$ -карбоновых кислот типа ВИК-1 с содержанием металла 40-60 г/л и нагрев осуществляют в инертной среде в интервале температур 500-600°C в течение 20-30 сек.

Смесь  $\alpha$ -карбоновых кислот ВИК-1 состоит в основном из кислот, содержащих больше девяти атомов углерода (на 32-34%) и кислот с четвертичным углеродным атомом (около 27%). Остальное количество приходится на кислоты типа 2-метилмасляной (С<sub>6</sub>) (около 12%), и 2-метилкапроновой (С<sub>8</sub>) (около 11%) (ТУ-6-16-17-77).

В интервале происходит равномерное разложение органической части с одновременным образованием стехиометрического оксида Me(IV) или Me(III).

Кроме того, использование смеси  $\alpha$ -карбоновых кислот позволяет совместить в одну стадию процесс фиксации органической части и прочной фиксации образовавшегося стехиометрического оксида трех- или четырехвалентного металла на подложке.

Способ осуществляют следующим образом.

Готовят растворы ВИК-1, содержащие 40-60 г/л трех- или четырехвалентного металла. Для этого осуществляют контактирование водного раствора, содержащего растворимую соль металла, например, азотно- или серноокислую соль Al(III), Ce(III), Nd(III), Zr(IV), Ti(IV), Th(IV), Sh(IV) или другого Me(III) или Me(IV) со смесью  $\alpha$ -карбоновых кислот ВИК. Контактное взаимодействие ведут в делительной воронке в течение 20-40 с, после чего получают органический слой, содержащий металл. Необходимую концентрацию металла в кислоте можно получать также путем разбавления смеси растворителем. Для этого проводят контактирование смеси  $\alpha$ -карбоновых кислот с солью металла до состояния насыщения (~ 30-90 г/л). Затем полученную желеобразную массу разбавляют органическим растворителем, например, бензолом, до получения раствора, содержащего 40-60 г/л металла.

Далее берут твердую подложку любой конфигурации и размеров (от нескольких десятков микрон до десятков сантиметров) и контактируют с металлоорганическим соединением. Контактное взаимодействие осуществляют любыми известными способами в зависимости от размера и конфигурации подложки, например, погружением подложки в раствор на 5-10 с. В случае нанесения на внутреннюю цилиндрическую поверхность осуществляют впрыскивание смеси во внутреннюю полость цилиндра. В случае необходимости можно данные операции повторить, получая более толстые покрытия. На плоские ровные поверхности наносят слой путем равномерного распыления смеси. Во всех случаях контактирование

бо в обычном муфеле, предварительно нагретом до необходимой температуры, либо путем воздействия плазмы, горячего газа и т.п. в инертной атмосфере. Интервал температур 500-600°C являются необходимыми и достаточными для осуществления данного способа, т.к. при меньших температурах происходит медленное разложение, и металл на подложке недостаточен прочно фиксируется, а при больших - разложение идет очень интенсивно и не получается равномерным по толщине. Выбор концентрации соли металла с ВЛК-1, 40-60 г/л (а пересчете на металл) обусловлен необходимостью получения прочных равномерных покрытий с регулируемой (а пределах 2-40 мкм) толщиной без применения других компонентов в смеси. Такая концентрация обеспечивает дополнительные преимущества изобретению, заключающиеся в сокращении количества операций для получения покрытий толщиной более 10 мкм по сравнению, например, с известным способом, использующим растворы с концентрацией 2-3 г/л. При повышении концентрации >60 г/л нарушается соотношение стадий разложения соли и образования прочного окисного покрытия. Это происходит и использование инертной среды для проведения разложения соли, так как на воздухе может происходить частичное окисление покрываемой поверхности, что также вызывает неравномерность покрытия и значительно снижает его прочность.

Время 20-30 с является оптимальным, т.к. экспериментально установлено, что в выбранном температурном интервале оно является необходимым и достаточным для полного завершения процесса.

Таким образом повышается равномерности и прочности покрытия за счет следствием совокупности факторов: выбора концентрации металла и режима проведения процесса, которые обеспечивают одновременное равномерное и полное разложение органической части смеси и возникающее в результате этого образование стехиометрических окислов металла.

Пример 1. ВЛК-1 насыщают торием в процессе экстракции путем ее контактирования с водным раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  до содержания 40 г/л тория. Затем полученную

Пример 2. ВЛК-1 насыщают цирконием по примеру 1 до содержания металла 60 г/л. Затем полученную смесь наносят на подложку из прессованного графита методом многократного окунания подложки в раствор. Затем подложку нагревают в атмосфере азота при 500°C в течение 20 с. Толщина покрытия составляет 20 мкм. Рентгенофазовый анализ показывает равномерности слоя покрытия, состоящего из окиси циркония, стехиометрического состава  $\text{ZrO}_2$ .

Пример 3. ВЛК-1 насыщают торием в процессе экстракции путем ее контактирования с водным раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Концентрация тория в ВЛК составляет 50 г/л. Металлосодержащую органическую жидкость наносят на подложку из стекла методом многократного окунания. Равномерно смоченную подложку подвергают обжигу в печи в инертной атмосферой (Ar) при температуре 550°C в течение 25 с. Покрытие из окиси тория составляет 10 мкм. Для увеличения толщины покрытия процесс повторяют 2 раза, при этом получают покрытие толщиной 20 мкм.

Пример 4. ВЛК-1 насыщают цирконием до максимальной концентрации 80 г/л. Полученную железистую массу разбавляли бензолом до концентрации по разбавителю 20 об.%. Содержание металла 60 г/л. Полученный раствор наносят на подложку (титановая проволока толщиной 100 мкм) методом ее окунания в раствор. Дальнейшие операции, как в примере 2. Получают равномерное покрытие из окиси циркония - 5 мкм.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать покрытия из стехиометрических окислов трех- или четырехвалентных металлов регулируемой толщины практически на любых поверхностях. Равномерность покрытий по толщине обеспечивается путем анализа электропроводности образцов сразу после нанесения на поверхность.

Проведенные данным методом исследования равномерности покрытий, полученные по примерам 1 и 2 и по известному способу (с использованием неорганической смеси алифатических и ароматических  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ) показали, что по толщине и качеству покрытия на поверхности подложки из графита, стекла, керамики, металла и др. материалы, полученные по предлагаемому способу, превосходят покрытия, полученные по известному способу.

покрытий на самых различных материалах позволит использовать изобретение для получения специальных конструкционных материалов, применяемых в реакторостроении, а также в технологии микрокапсулирования при изготовлении специальных медпрепаратов.

#### Формула изобретения

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСНЫХ ПОКРЫТИЙ, включающий нанесение на поверхность изделия раствора солей карбоновых кислот трех- или четырехвалентных металлов и последующее их разложение за счет нагрева изделия, от-

(56) 1. Осаждение из газовой фазы. Под ред. К. Пауэлла и др., М., Атомиздат, 1970, с. 297-302.

2. Патент Великобритании № 136198, кл. С 1 А, 1974.

10 личаяющийся тем, что, с целью повышения равномерности покрытий, на поверхность изделия наносят раствор солей трех- или четырехвалентных металлов смеси  $\alpha$ -карбоновых кислот типа ВИК-1 с со-

15 держанием металла 40 - 60 г/л и нагрев осуществляют в инертной среде в интервале 500 - 600°C в течение 20 - 30 с.

Редактор Г. Соколов

Техред М. Моргентан

Корректор М. Король

Заказ 112

Тираж

Подписное